

$\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{Al}_m\text{Si}_n\text{O}_z:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) 三色荧光粉的结构调控、 发光性质及在白光二极管中的应用

袁 博¹, 祁超超¹, 孔 丽¹, 张 钰¹, 邹海峰²

(1. 吉林化工学院石油化工学院, 吉林 吉林 132022; 2. 吉林大学化学学院, 长春 130012)

摘 要: 基于紫外/近紫外光激发的高效三基色荧光粉的研发对于白光 LED 的应用发展具有重要意义。通过高温固相法合成一系列 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 单掺杂 $\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{Al}_m\text{Si}_n\text{O}_z$ ($\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$, $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$) 的三基色荧光粉。通过 Rietveld 精修、晶体结构模拟和密度泛函理论计算等对样品晶体结构和带隙结构进行研究, 分析了化学计量数调控晶体结构及其对发光性的影响。结果表明: 通过发光性能对比, 挑选出优质蓝、绿、红三基色荧光粉 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.06\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.07\text{Eu}^{3+}$, 三者量子效率分别为 28.13、26.42 和 26.75, 荧光寿命分别为 42.23 ns、2.88 ms 和 2.21 ms, 发光热稳定性良好; 最后, 将三基色荧光粉与紫外芯片结合制作了白光发光二极管(LED), 并测试其发光效率、相关色温和显色指数等性能参数, 结果表明这些荧光粉在紫外激发白光 LED 中具有潜在的应用前景。

关键词: 硅铝酸盐; 三基色荧光粉; 白光发光二极管

中图分类号: O611 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0783-13

网络出版时间: 2023-02-08



Structural and Luminescent Properties of Trichromatic $\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{Al}_m\text{Si}_n\text{O}_z:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) Phosphors and Their Applications in White Light Diodes

YUAN Bo¹, QI Chaochao¹, KONG Li¹, ZHANG Yu¹, ZOU Haifeng²

(1. Institute of Petrochemical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, Jilin, China;

2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: The research of high-efficiency trichromatic phosphors based on ultraviolet/near-ultraviolet (UV/n-UV) excitation is of great significance for the development of white light-emitting diode (LED) applications. A series of Ce^{3+} , Tb^{3+} or Eu^{3+} single-doped $\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{Al}_m\text{Si}_n\text{O}_z$ (i.e., $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$, and $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$) trichromatic phosphors were synthesized by a high-temperature solid-phase method. The crystal structure and band gap of samples were investigated by Rietveld refinement, crystal structure simulation and density functional theory calculation, and the effect of stoichiometry-regulating crystal field on the luminescent performance was analyzed. High-quality blue, green and red trichromatic phosphors with quantum efficiencies of 28.13, 26.42 and 26.75, fluorescence lifetime of 42.23 ns, 2.88 ms and 2.21 ms, as well as a good thermal stability were selected to compare their luminescent performance. Finally, the prototypes of white LED were fabricated with the trichromatic phosphors for UV chip, and their performance parameters (i.e., luminous efficiency, correlated color temperature and color rendering index) were tested. The results show that these phosphors have a promising potential in the application of UV-excited white LEDs.

Keywords: aluminosilicate; trichromatic phosphor; white light-emitting diode

近年来, 荧光粉转换白光发光二极管(p-c-WLEDs)以其环保、工作时间长、功耗低等突出优

点, 可作为替代传统白炽灯的新一代照明光源, 被认为是提高能源效率的有效途径^[1-4]。目前, 在商

收稿日期: 2022-07-11。 修订日期: 2022-08-22。

基金项目: 吉林化工学院博士启动基金(2017001); 吉林化工学院校级重大项目(2016009)。

第一作者: 袁 博(1988—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 邹海峰(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-07-11. Revised date: 2022-08-22.

First author: YUAN Bo (1988—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: yb19880613@163.com

Correspondent author: ZOU Haifeng (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: haifengzou0431@sohu.com

用产品中获得白光的方法是采取“InGaN 蓝光芯片与 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉结合”的策略^[5]。然而, 由于缺乏红色成分, 这种方式存在低显色指数(CRI 小于 80)和高相关色温(CCT 大于 4 500 K)的不足^[6–7], 另一种方法是将近紫外(n-UV)LED 与红、蓝、绿三基色荧光粉的混合粉相结合。其覆盖了更宽的可见光区域, 具有更好的颜色再现性^[8–10]。尽管蓝色、绿色和红色荧光粉在市场上可以买到, 但找到更合适的三色荧光材料仍然是一个艰巨的挑战。因此, 研究基于紫外/近紫外光激发的三色荧光粉对于白光 LED 的应用发展具有重要意义。

许多基质材料可用于制备三基色荧光粉。由于基质中 [SiO₄]或[(Al、Si)O₄]的四面体结构和简单的合成过程, 硅酸盐或硅铝酸盐具有化学稳定性、热稳定性以及适宜发光的晶体结构, 近年来得到广泛研究^[11–12]。Ca₂AlSi₂O₇ 作为其中一员, 具有优良的晶体结构。在此基础上, 研究者们通过 Mg²⁺ 部分取代 Al³⁺ 和 Si⁴⁺, 使发光位点配位原子的晶体场环境发生改变, 表现出一些不同的性能, 如更高的发光效率和更好的热稳定性等, 这表明发光性能得到了优化^[13–16]。但是, 对于 Ca_xMg_yAl_mSi_nO_z 基质材料, 随着化学计量数的变化, 荧光粉的物质材料发生改变, 发光位点的晶体场环境也随之调变, 这一过程对发光性的影响没有详细讨论。因此, 有必要对基质材料为 Ca_xMg_yAl_mSi_nO_z 的几种荧光粉的发光性能进行比较, 并探究化学计量数调变晶体结构对发光性的影响。当前, 稀土离子作为无机荧光材料的有效掺杂剂, 在 pc-WLEDs 中起着关键作用。Ce³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺ 由于其特定的电子构型, 通常被视为蓝光、绿光和红光荧光粉的首选激活离子^[17–18]。

本工作采用高温固态反应法成功制备了一系列 Ce³⁺、Tb³⁺ 和 Eu³⁺ 单掺杂 Ca_xMg_yAl_mSi_nO_z 三基色荧光粉, 研究内容包括: 1) 通过 Rietveld 精修、晶体结构模拟和 DFT 计算研究化学计量数调变晶体结构, 及其对发光性的影响; 2) 通过对发光性能进行对比, 挑选出优质红、蓝、绿三基色荧光粉, 将紫外发光二极管芯片与不同质量比的三色荧光粉混合粉组合, 制造出一系列白光 LED 器件, 研究实际应用发光性能。该系列三基色荧光粉在白光照明领域的 pc-WLEDs 中具有有良好的发光性能。

1 实验

1.1 样品制备

原料为碳酸钙[分析纯, 其他杂质成分: 氯化物

≤0.002%(质量分数), 硫酸盐≤0.01%, 重金属≤0.001%, 碱金属及碱土金属≤0.20%]、氧化铝(分析纯, 其他杂质成分: 氯化物≤0.01%, 硫酸盐≤0.05%, 重金属≤0.005%, 碱金属及碱土金属≤0.50%)、氧化镁(分析纯, 其他杂质成分: 氯化物≤0.01%, 硫酸盐≤0.02%, 重金属≤0.003%, 碱金属和碱土金属≤0.03%)、二氧化硅(白炭黑, 分析纯, 其他杂质成分: 氯化物≤0.005%, 硫酸盐≤0.005%, 重金属≤0.005%, 钙≤0.005%)、碳酸锂(分析纯, 其他杂质成分: 氯化物≤0.005%, 硫酸盐≤0.05%, 硝酸盐≤0.003%, 磷酸盐≤0.002%, 重金属≤0.002%, 碱金属和碱土金属≤0.1%)、氧化铈(纯度 99.99%, 其他杂质成分: 稀土氧化物≤0.002%, 氧化铁≤0.000 5%, 二氧化硅≤0.002%), 氧化铽(纯度 99.99%, 其他杂质成分: 稀土氧化物≤0.007%, 氧化铁≤0.000 5%, 二氧化硅≤0.002%)、氧化铕(纯度 99.99%, 其他杂质成分: 稀土氧化物≤0.01%, 氧化铁≤0.000 5%, 二氧化硅≤0.002%)。在本工作中, 一系列 Ce³⁺(蓝色)、Tb³⁺(绿色)和 Eu³⁺(红色)单掺杂 Ca_xMg_yAl_mSi_nO_z 三基色荧光粉通过高温固相反应法制备得到。以 CaCO₃、Al₂O₃、MgO、SiO₂、Li₂CO₃、CeO₂、Tb₄O₇ 和 Eu₂O₃ 为反应原料, 由 Li₂CO₃ 提供的 Li⁺ 作为电荷补偿剂, 稀土离子浓度与 Li⁺ 浓度按相同的摩尔比掺杂, 文中所有的荧光粉样品均共掺杂 Li⁺, 但为了方便没有在化学式中表示出来。按化学计量比称取后于玛瑙研钵中充分研磨, 然后将混合物转移到坩埚并放入管式炉中进行煅烧(程序控温为 1 400 °C 保温 2 h)。掺杂 Eu³⁺ 的红色荧光粉样品在空气气氛下烧结, 掺杂 Ce³⁺ 和 Tb³⁺ 的蓝色、绿色荧光粉样品在 5% H₂+95% N₂ 还原气氛下烧结。最后, 将样品在炉内自然冷却至室温后取出, 研磨成粉末进行下一步的表征。使用商用 360 nm 紫外芯片与挑选出的三基色荧光粉蓝粉 Ca₂Mg_{0.25}Al_{1.5}Si_{1.25}O₇:0.06Ce³⁺, 绿粉 Ca₂Mg_{0.5}AlSi_{1.5}O₇:0.06Tb³⁺ 和红粉 Ca₂Mg_{0.25}Al_{1.5}Si_{1.25}O₇:0.07Eu³⁺ (蓝粉: 绿粉: 红粉的质量比为 1:2:2、1:4:4 和 1:1:4)组合密封制作了一系列白光 LED 器件。

1.2 样品表征

使用 Bruker D8 advance 粉末衍射仪(室温下 Cu-K_α 辐射)在 40 kV 和 30 mA 下工作, 以 6(°)/min 的速率, 10°到 60°的 2θ 范围内收集得到样品的 X 射线衍射(XRD)谱。应用基于 Rietveld 方法的 GSAS 程序和 EXPGUI 软件对样品的晶体结构进行了 XRD 精修。利用 Materials Studio 软件中的 CASTAP 模块计算了基质的带隙结构与轨道态密度(DOS)。用配备

150 W 连续波长氙灯的爱丁堡 FS5 荧光光谱仪记录所制备荧光粉的激发和发射光谱。在以 350 W 氙灯为激发源的 FLS920 荧光光谱仪上记录了发光衰减曲线。使用与加热设备(TAP-02)相连的 FLS920 荧光光谱仪测试发光的热稳定性。色度分析及对封装成的 LED 器件的测试通过 PMS-50 Plus 紫外-可见-近红外光谱分析系统实现。所有测试均是在室温下进行的。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图 1 为各基质样品的 X 射线衍射谱及其粉末

衍射标准谱。由图 1 可见, 样品的 XRD 谱与各基质的标准衍射峰(PDF 号标于图 1 中)相匹配, 表明得到了该基质, 已合成样品的晶胞参数分别为 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$: $a=7.711\ 2\ \text{\AA}$ 、 $b=7.711\ 2\ \text{\AA}$ 、 $c=5.054\ 6\ \text{\AA}$ 和 $V=300.560\ \text{\AA}^3$; $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$: $a=7.753\ 4\ \text{\AA}$ 、 $b=7.753\ 4\ \text{\AA}$ 、 $c=5.037\ 8\ \text{\AA}$ 和 $V=302.848\ \text{\AA}^3$; $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$: $a=7.789\ 7\ \text{\AA}$ 、 $b=7.789\ 7\ \text{\AA}$ 、 $c=5.020\ 6\ \text{\AA}$ 和 $V=304.647\ \text{\AA}^3$; $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$: $a=27.614\ 6\ \text{\AA}$ 、 $b=10.803\ 5\ \text{\AA}$ 、 $c=5.122\ 3\ \text{\AA}$ 和 $V=1\ 528.157\ \text{\AA}^3$ 。结晶度分别为 87.12%、88.06%、90.43% 和 78.36%。

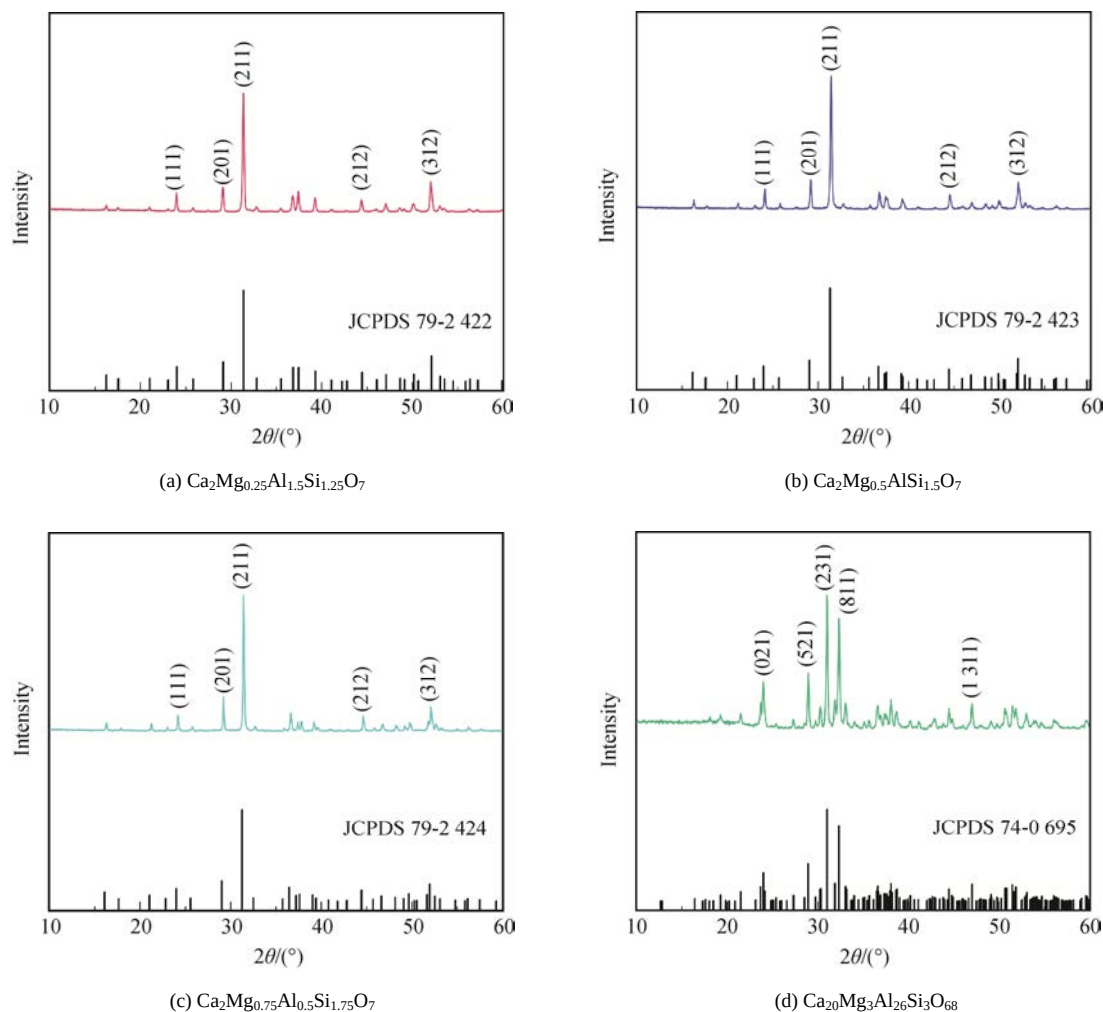


图 1 各基质样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of each host samples

图 2 为各基质掺杂 Ce^{3+} 的 XRD Rietveld 精修谱图。由图 2a~图 2d 可见, 测量结果与计算结果相一致, R_p 、 R_{wp} 和 χ^2 等参数均在可靠值范围内(精修晶体结构参数见表 1), 表明各物质的结构与标准物质的晶体结构相同。通过对比可以看出, 掺杂 Ce^{3+} 前后的晶胞参数发生了一定的变化, 并且

图 3 样品 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:6\%\text{Ce}^{3+}$ 的 EDS 和元素分布结果也显示了 Ce^{3+} 在合成产物中的存在和分布状态, 综合以上结果可知, 稀土离子进入了基质晶格。通过原子半径大小可进一步推测 Ce^{3+} (1.01 $\text{\AA}$)、 Tb^{3+} (0.93 $\text{\AA}$) 和 Eu^{3+} (0.95 $\text{\AA}$) 更适宜占据 Ca^{2+} (1.00 $\text{\AA}$) 位, 而不是 Mg^{2+} (0.72 $\text{\AA}$) 的位置^[14, 19]。

此外,从表1还可以看出,基质 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ 随 Mg^{2+} 部分取代量的增加,各基质的晶胞参数和晶胞体积均逐渐增大,这可能是由于将半径较大的 $\text{Mg}^{2+}(r=0.072\text{ nm})$ 引入 $\text{Al}^{3+}(r=0.053\text{ nm})$ 位点进行同晶取代引起的^[5, 14, 20]。基质 $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ 精修结果显示其具有大的晶胞参数和晶胞体积,可作大分子量的对比基质。

图4为各基质样品的晶体结构示意图。由图4可见, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ 和

$\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ 属于同一晶体结构类型,主体结构由2种四面体构成,第1种四面体的中心原子是 Mg1/Al1 ,由4个具有相同 Mg1/Al1-O 键长的氧原子配位;第2种四面体的中心原子是 Al2/Si2 ,它由4个具有不同 Al2/Si2-O 键长的氧原子配位。 Mg1/Al1-O 的顶点(氧原子)由4个 Si2/Al2-O 基团共享,形成1个平面内重复的五边形网络^[13, 21–22]。随着 Mg^{2+} 量的不断增加,其取代 Al^{3+} 不断增加,同时 Al^{3+} 占据 Si^{4+} 位不断减少,以保持结构稳定所需的电荷平衡。由于取代量较低,2种多面体构型几

表1 Rietveld 精修得到的晶体学参数

Table 1 Crystallographic parameters obtained by rietveld refinement

Compound	Crystal system	Space group	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$a/b/\gamma$	$V/\text{\AA}^3$	$R_p/\%$	$R_{wp}/\%$	χ^2
$\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:6\%\text{Ce}^{3+}$	Tetragonal	$P\bar{4}21m$	7.7146	7.7146	5.0527	90	300.722	12.74	9.03	3.102
$\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:6\%\text{Ce}^{3+}$	Tetragonal	$P\bar{4}21m$	7.7630	7.7630	5.0387	90	303.654	13.91	10.12	3.792
$\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7:6\%\text{Ce}^{3+}$	Tetragonal	$P\bar{4}21m$	7.7936	7.7936	5.0174	90	304.768	13.78	9.76	3.562
$\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}:8\%\text{Ce}^{3+}$	Orthorhombic	$PmmnZ$	27.6152	10.8015	5.1197	90	1527.161	15.26	11.07	4.686

V is cell volume; R_p is R -pattern, the graphical variance factor; R_{wp} is R -weighted pattern, weighted graphical variance factor; χ^2 is goodness-of-fit factor.

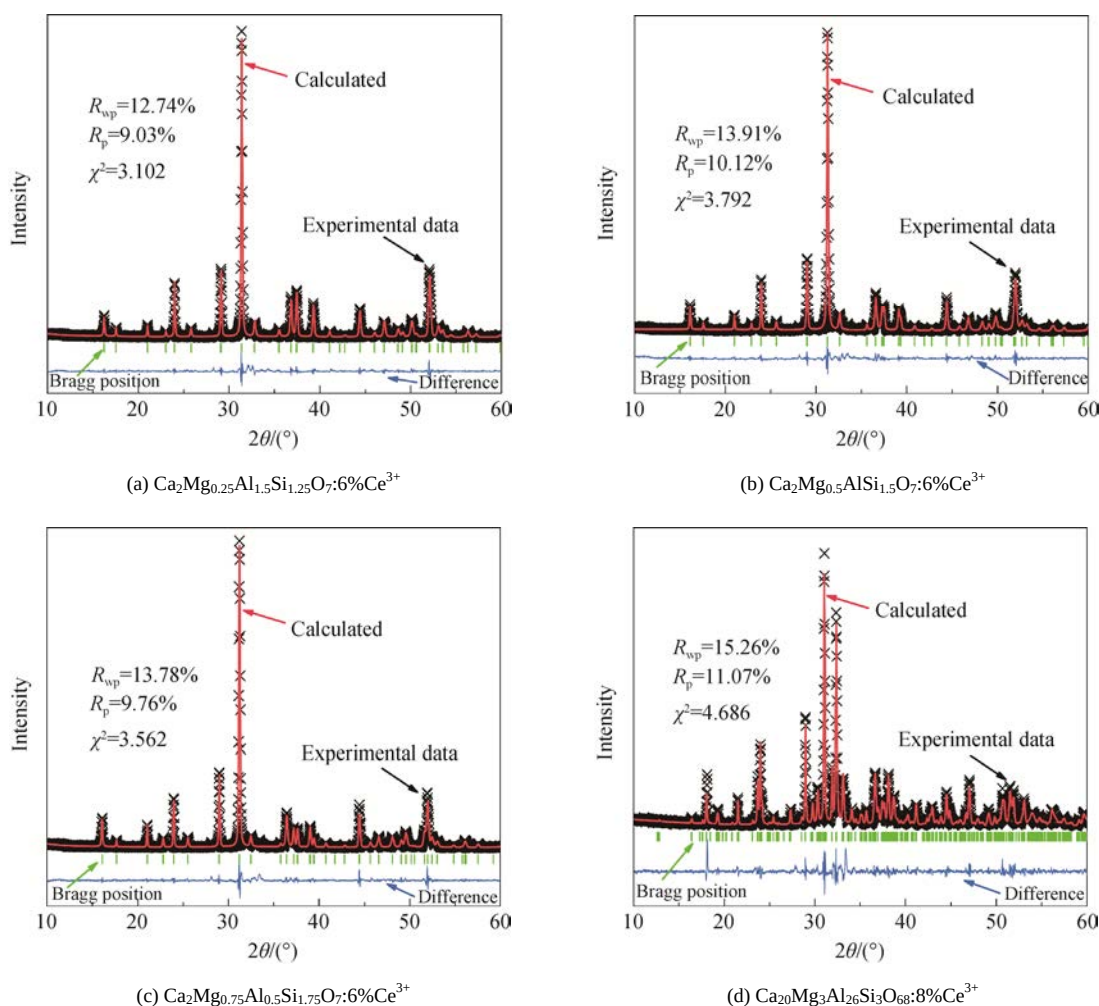


图2 各基质掺杂 Ce^{3+} 的 XRD Rietveld 精修谱

Fig. 2 Rietveld refinement for the XRD patterns of Ce^{3+} doped in each hosts

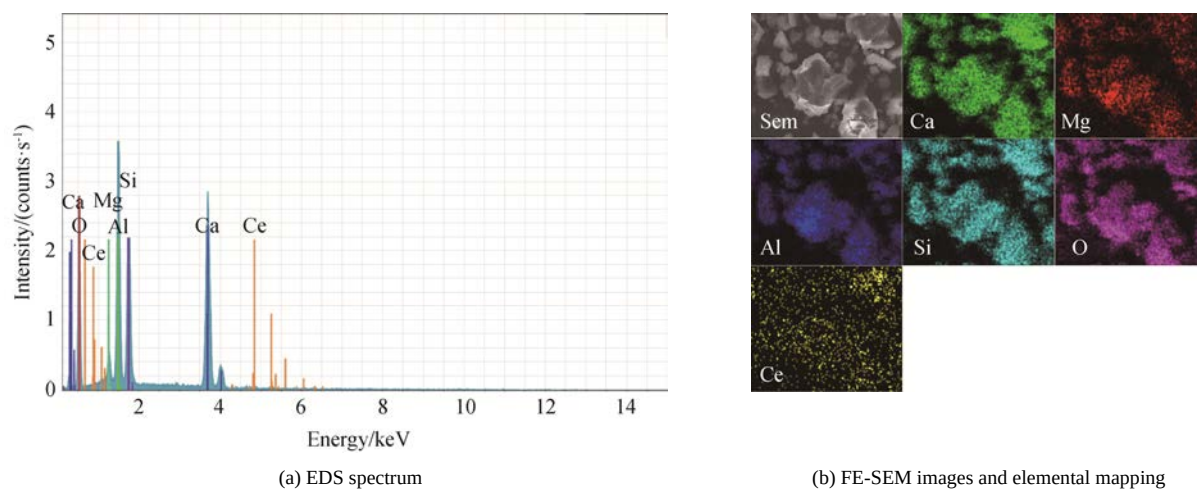


图 3 荧光粉 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:6\%\text{Ce}^{3+}$ 的电子能谱和元素分布图
Fig. 3 EDS spectrum and elemental mapping of $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:6\%\text{Ce}^{3+}$ phosphor

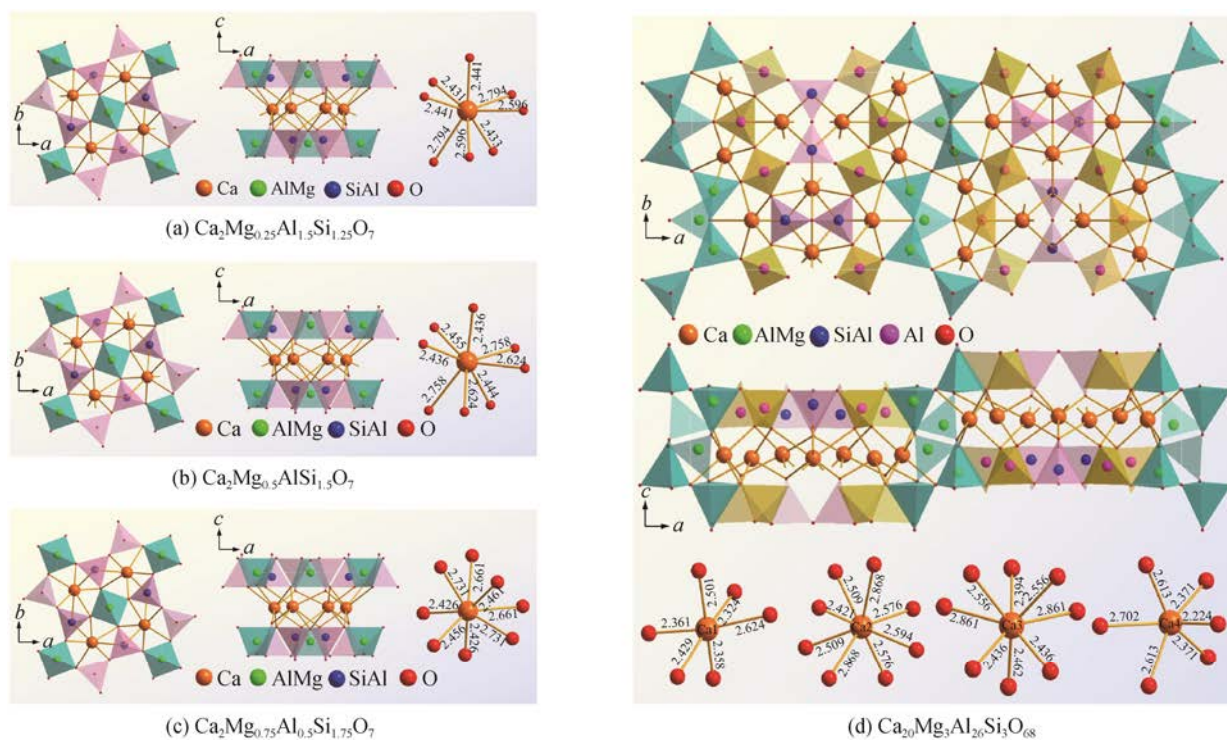


图 4 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ 的晶体结构
Fig. 4 Crystal structure of $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ and $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$

乎没有变化,这也可以从 3 种体系的 Rietveld 精修中获知。此外,3 种晶体结构中只有 1 种 Ca^{2+} 位,由 8 个氧原子配位,形成十二面体。虽然 Ca^{2+} 的配位数相同,但随着 Mg^{2+} 量的增加, Ca^{2+} 的晶体场环境也发生了变化。因此综上,可通过调变化学计量数改变 Mg^{2+} 取代量来调变晶体结构和发光环境,从而改善发光性能。 $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ 的双层结构(图 4d)沿 b 轴方向清晰可见。在该层中:一面由 AlO_4 、 $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$ 和 $(\text{Mg}, \text{Al})\text{O}_4$ 四面体构成;另一侧被 10 个 Ca^{2+} 占据,其中 6 个与 6 个氧原子配位,包含 2 种

六配位 Ca^{2+} ,即 $\text{Ca}1$ (4 个离子)和 $\text{Ca}4$ (2 个离子);其他的连接到 8 个氧原子,包含 2 种类型的八配位 Ca^{2+} ,即 $\text{Ca}2$ (2 个离子)和 $\text{Ca}3$ (2 个离子),不同 $\text{Ca}-\text{O}$ 配位的键长如图 4d 所示^[16]。

图 5 为利用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块计算的 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ 晶体的电子能带结构。由图 5 可见, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ 基质结构的价带顶部和导带底部均位于 Brillouin 区的 G 点,表明其具有直接带隙,带隙值分别计算为

2.436 eV 和 3.337 eV; $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ 结构价带的顶部位于 Z 点, 导带的底部位于 G 点, 其间接带隙值为 4.467 4 eV。从计算出的带隙值可以看出, 随 Mg^{2+} 量的增加, 各结构带隙能量也随之提高。尽管发光中心的数目相同, 但含有相同结构的离子

的不同数量可能会导致不同的带隙和不同的发光强度, 发光强度也会随带隙的变化而改变。因此, 可通过改变 Mg^{2+} 取代量调变能带结构从而改善发光性能。各基质中计算的电子能带结构的总态密度和部分态密度分布如图 5b、图 5d、图 5f 所示。

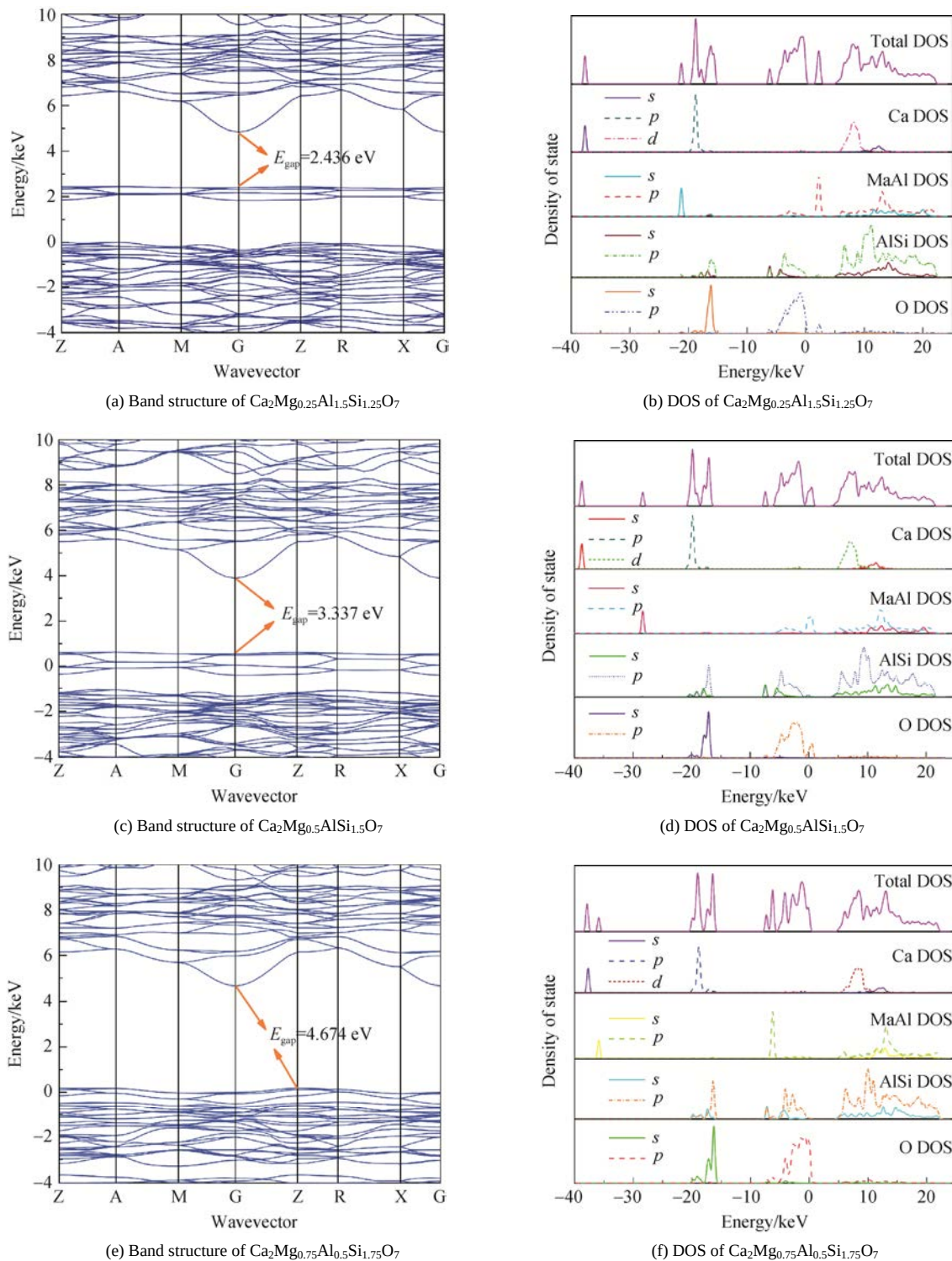


图 5 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ 的能带结构及使用密度汽函理论方法分别计算的总态密度和部分态密度

Fig. 5 Band structure and density of states (DOS) for $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ and $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ were calculated by the density-functional theory (DFT) method

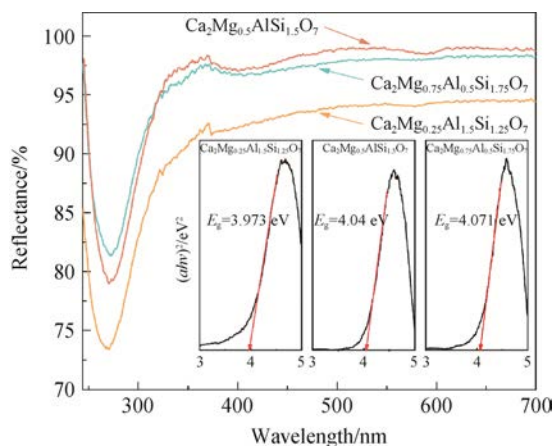
价带主要由 O-s 和 Ca-p 态中的电子轨道构成, MgAl-s 态也有较小贡献; 导带由 Ca-d、MgAl-p 和 SiAl-p 电子态起主要作用, 3 种基质具有相似轨道态密度。

各基质晶体的带隙值还可从漫反射光谱(DRS)中获得, 可根据式(1)计算:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

其中: α 为吸收系数; $h\nu$ 为光子能量; A 为比例常数; 指数 $n=2$ 和 $n=1/2$ 分别为直接跃迁和间接跃迁。

图 6 为 DRS 测试结果和基于该结果的带隙计算值。由图 6 可见, 基质 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ 通过 DRS 结果计算的带隙值分别为 3.973、4.04 eV 和 4.071 eV。与 3 种结构的 DFT 计算相比, DRS 测试计算结果略大一些, 表明理论计算与 DRS 结果相匹配, 这验证了 DFT 计算结果的可靠性。



Inset shows the value of E_g treated by the Kubelka-Munk function.

图 6 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ 的漫反射光谱

Fig. 6 Diffuse reflectance spectra of $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ and $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$

2.2 三色荧光粉的发光性质

图 7 为荧光粉 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$ 的激发光谱和各基质掺杂最佳浓度 Ce^{3+} 蓝色荧光粉样品的对比发射光谱。由图 7 可见, 该激发光谱在 250~400 nm 范围内出现 2 条宽吸收谱带, 中心分别位于 284 nm 和 345 nm 处, 这是由从 Ce^{3+} 基态到 5d 态的晶体场分裂的电子跃迁所致。在 353、350、348 nm 和 345 nm 各自最强激发峰波长的激发下, 各样品发射光谱表现出较强的蓝光发射, 由 350~550 nm 范围内较宽的不对称发射带组成, 峰值在 410 nm 左右, 为 Ce^{3+} 的 5d-4f 跃迁所致。各基质 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$,

$\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$ 变化中由于 Ca^{2+} 周围的相邻阳离子的变化, $\text{Ca}^{2+}(\text{Ce}^{3+})$ 的晶体场环境发生改变, 导致各基质中 Ce^{3+} 的发射光谱发生明显变化。发射光谱对比图中, 首先, 随着 Mg^{2+} 取代量的增加, 发射曲线峰发生蓝移, 这是一些因素导致晶体场强变化所致。通常, 晶体场强度与键长的 5 次方成反比, 关系式如下所示^[20, 23]:

$$D_q = \frac{ze^2r^4}{6R^5} \quad (2)$$

式中: D_q 为晶体场强; z 为阴离子的电荷或价态; e 为电子电荷; r 为 D 波函数的半径; R 为中心离子与其配体之间的键长。当中心离子相同时, z 和 r 是恒定的。由于 $\text{Mg}^{2+}(r=0.072 \text{ nm})$ 、 $\text{Al}^{3+}(r=0.0535 \text{ nm})$ 和 $\text{Si}^{4+}(r=0.026 \text{ nm})$ 的离子半径是递减关系, 随着 Mg^{2+} 引入量的增加, 其取代 Al^{3+} 的量不断增加, 同时 Al^{3+} 占据 Si^{4+} 位不断减少, 综合作用的结果是 Ce^{3+} 与 O^{2-} 之间的距离增大, 最终导致 D_q 值降低, 并发生蓝移; 随着基质化学计量数的调变, Ce^{3+} 发射光谱强度发生变化(从 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 到 $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$ 的发光强度逐渐降低), 这是带隙结构的影响。基质 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ 的结构带隙能量分别为 2.436、3.337 eV 和 4.674 eV, 越低的带隙结构具有电子空穴载流子的特征结构越突出, 能促进更多的电子跃迁, 从而增加了发光离子的跃迁几率, 这有利于发光行为^[24-25]。因此, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 的 Ce^{3+} 蓝光发光强度最强, 其他逐渐降低。通过调变基质的化学计量数, 调变不同晶体场环境的带隙结构, 优化出最佳 Ce^{3+} 掺杂的蓝色荧光粉。

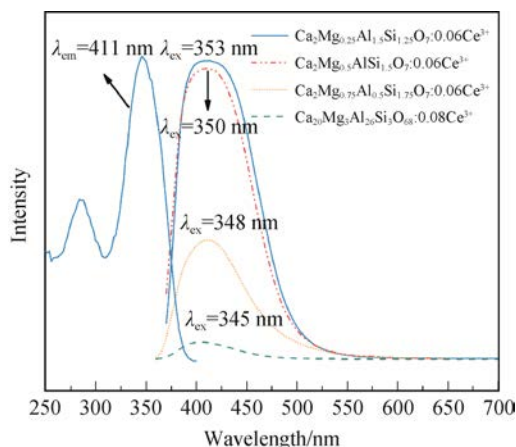


图 7 各体系掺杂最佳浓度 Ce^{3+} 蓝色荧光粉样品的激发光谱和对比发射光谱

Fig. 7 Excitation spectra and comparative emission spectra of blue phosphors doped with optimal concentration of Ce^{3+} ions for each host

图 8 为荧光粉 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.06\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱和各基质掺杂最佳浓度 Tb^{3+} 绿色荧光粉样品的对比发射光谱。由图 8 可见, 在 350 nm 激发下, 由于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=6, 5, 4 \text{ 和 } 3)$ 的特征迁移, 各基质掺杂最佳浓度 Tb^{3+} 的绿色荧光粉的发射光谱主要由 489、542、587、621 nm 等处的一簇强发射带组成, 其中 542 nm 的绿色发射体现了压倒性的强度。在占主导地位的绿光发射监测下, 获得了在 325~400 nm 处紫外区的激发光谱, 其归属于 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ 跃迁。通过各基质的发射光谱对比可看出, 发射强度由大到小为 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$, 与各基质掺杂 Ce^{3+} 的发射强度对比结果有所差别, 可见带隙结构对于掺杂 Tb^{3+} 的发光影响较小。随着基质化学计量数的调变, Mg^{2+} 的取代量不断增加, Ca^{2+} 的格位空间大小呈一定趋势变化, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ 中的阳离子格位空间与 Tb^{3+} 掺杂后离子半径匹配最为合适(Tb^{3+} 为 3 种掺杂离子中半径最小), 晶体结构可发生最大程度扭曲, 作用力最大, 致使发光强度最强, 即从 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 到 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$, 发射强度增强, 然后逐渐降低。可见对于 Tb^{3+} 的掺杂, 晶体结构对其具有主导影响, 也可通过化学计量数调变, 进行晶体结构调变, 优化出最佳 Tb^{3+} 掺杂的绿色荧光粉。

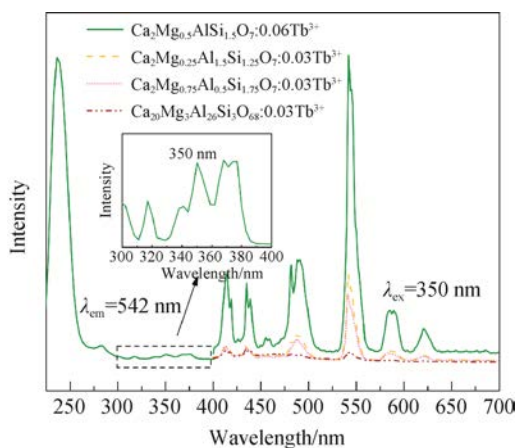


图 8 各体系掺杂最佳浓度 Tb^{3+} 绿色荧光粉样品的激发光谱和对比发射光谱

Fig. 8 Excitation spectra and comparative emission spectra of green phosphors doped with optimal concentration of Tb^{3+} ions for each host

图 9 为荧光粉 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.07\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱和各基质掺杂最佳浓度 Eu^{3+} 红色荧光粉样品的对比发射光谱。由图 9 可见, 通过典型发射(616 nm)监测的激发光谱包括一条峰值为 391 nm

的锐线(来自于 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 跃迁)以及从 220 到 315 nm 的宽吸收带, 主要由 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 和基质电荷转移贡献。在 500~700 nm 范围内, 391 nm 激发时的发射光谱在 577、587、616 和 654 nm 处显示出几个发射带(616 nm 最强), 对应于 Eu^{3+} 的典型的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 、 $^7\text{F}_1$ 、 $^7\text{F}_2$ 和 $^7\text{F}_3$ 跃迁。发射光谱对比图显示各基质的发射强度差别不大, 基质 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 发射强度最强略大于其他基质, 之后的强度变化并无规律, 这种现象可能与 Eu^{3+} 的离子半径大小相关(小于 Ce^{3+} 大于 Tb^{3+} 的离子半径), 即随着基质化学计量数的调变, Mg^{2+} 的取代量不断增加, 各基质的阳离子格位空间与 Eu^{3+} 掺杂后离子半径匹配程度差别不大, 致使各基质发射强度没有明显变化。 $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ 的发射强度也没有与其他体系有明显差别, 可能原因是该基质具有 4 种 Ca^{2+} 的配位环境, 每种配位的阳离子格位对同一种激发波长的吸收效率不同, Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的掺杂量较小, 致使其发射强度明显弱于其他基质; Eu^{3+} 掺杂量较大, 每种阳离子格位均有一定量的发光中心, 其发射强度没有明显减弱, 也通过化学计量数调变, 优化出最佳 Eu^{3+} 掺杂的红色荧光粉。

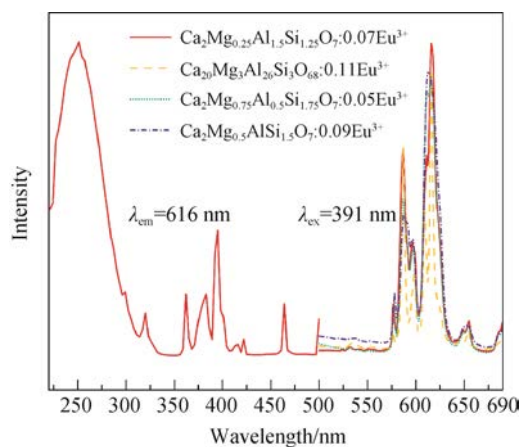


图 9 各体系掺杂最佳浓度 Eu^{3+} 离子红色荧光粉样品的激发光谱和对比发射光谱

Fig. 9 Excitation spectra and comparative emission spectra of red phosphors doped with optimal concentration of Eu^{3+} ions for each host

图 10 为 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 掺杂各基质三色荧光粉样品的衰减曲线。由图 10 可见, 以 Ce^{3+} 掺杂样品为例进行说明(图 10a), 其寿命曲线分别通过 353、350、348 nm 和 345 nm 激发和 411 nm 监测得到。发光的所有衰减行为都与单指数关系很好拟合^[26]:

$$I(t) = I(0) + A \exp(-t/\tau) \quad (3)$$

式中: $I(0)$ 为初始发光强度; $I(t)$ 为特定时间的发

射强度; τ 为发光中心的衰减寿命。进一步通过计算, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$ 中 Ce^{3+} 荧光寿命值分别为 42.23、41.56、40.60 ns 和 33.81 ns, 呈递减趋势, 与发射光谱强度对比结果相一致。 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 掺杂与上述说明过程相类似, 各衰减曲线均与单指数方程拟合, 荧光寿命值分别为 Tb^{3+} 掺杂各基质: 2.88、3.17、2.38 ms 和 2.19 ms; Eu^{3+} 掺杂各基质: 2.21、1.96、1.93 ms 和 2.10 ms, 其结果均与发射光谱强度对比相一致。

量子效率(QE)为荧光材料在实际应用中的关键物理参数, 可通过积分球根据下式进行测量^[27]:

$$\eta = \frac{E_i(\lambda) - (1 - A) \cdot E_0(\lambda)}{L_e(\lambda) \cdot A} \quad (4)$$

式中: $E_i(\lambda)$ 为直接激发时的积分发光; $E_0(\lambda)$ 为由积分球间接照明激发的积分发光; $L_e(\lambda)$ 为从空积分球(无样品)获得的积分激励剖面; A 为光吸收率。Ronda

等^[28]指出, 如果从激发态到基态的跃迁同时包含辐射跃迁和非辐射跃迁, 那么跃迁速率(k)可以写成:

$$k = k_r + k_{nr} \quad (5)$$

式中: k_r 为发射过程的过渡速率; k_{nr} 为非辐射过程的速率。非辐射过程的存在将增加跃迁速率, 即更短的衰变时间(τ , 等于 $1/k$)。如果已知无非辐射跃迁的衰减时间(τ_0), 则荧光体的 QE 可以表示为:

$$\text{QE} = \tau / \tau_0 \quad (6)$$

由式(6)可以看出, QE 值的变化应该与衰变时间一致。 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.06\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.07\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 QE 值分别测量计算为 28.13、26.42 和 26.75, 分别为各基质蓝、绿、红荧光粉中 QE 值最大的, 并且在合理范围, 与寿命值相对应, 符合上述理论。影响 QE 的因素较多, 如材料的制备工艺和化学成分, 样品本身的粒径大小、形貌特征和晶体缺陷等。

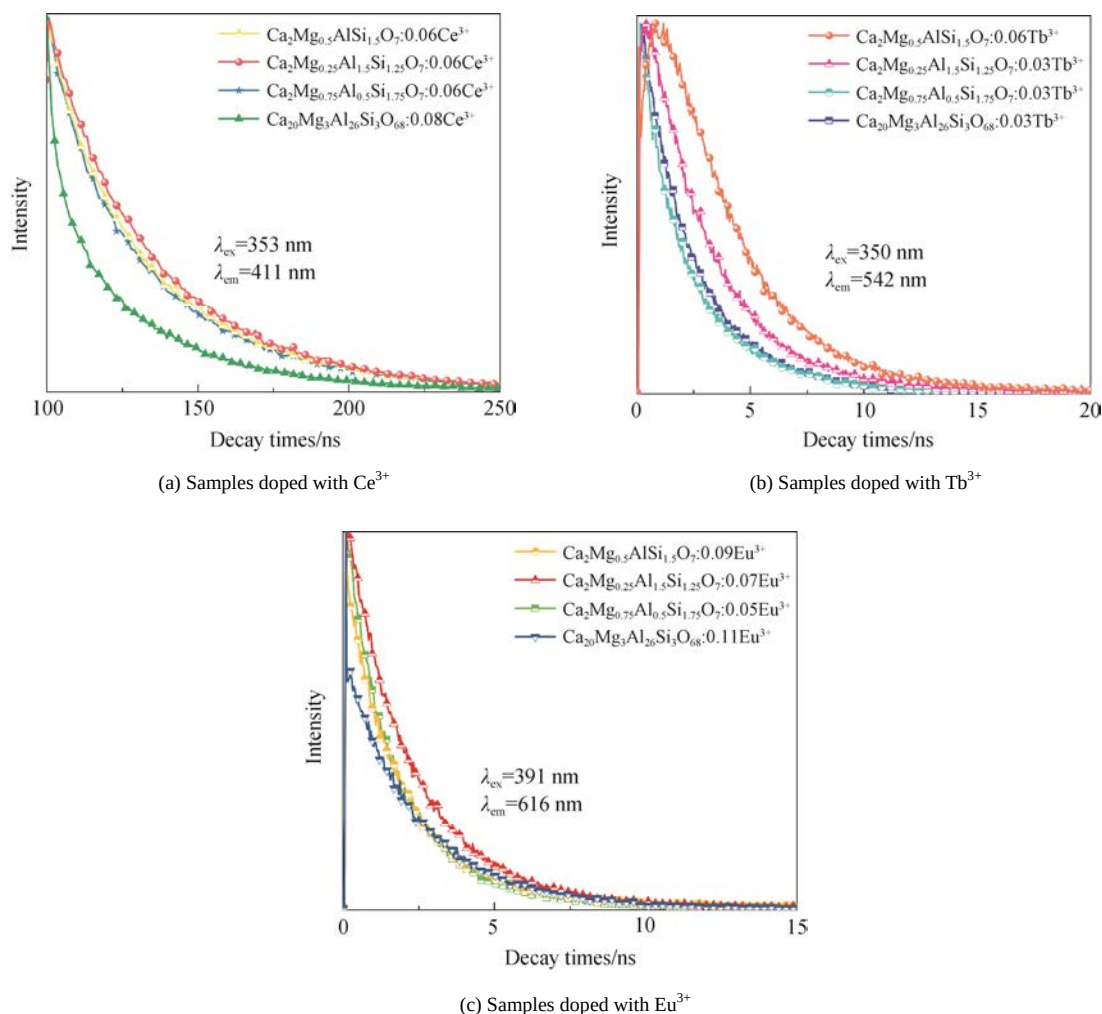


图 10 在最佳掺杂浓度下 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 离子在各基质中的荧光衰减曲线

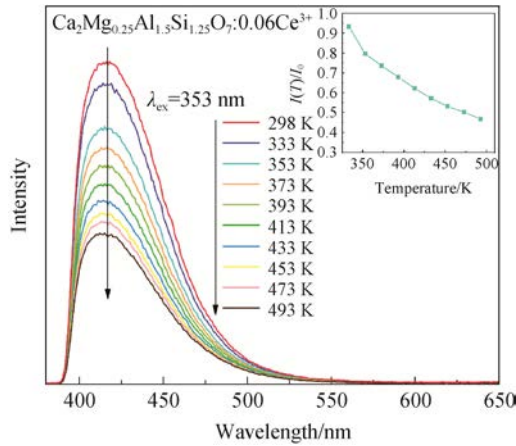
Fig. 10 Fluorescence decay curves of $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ions in each matrix at optimal doping concentration

2.3 三色荧光粉的发光热淬灭效应

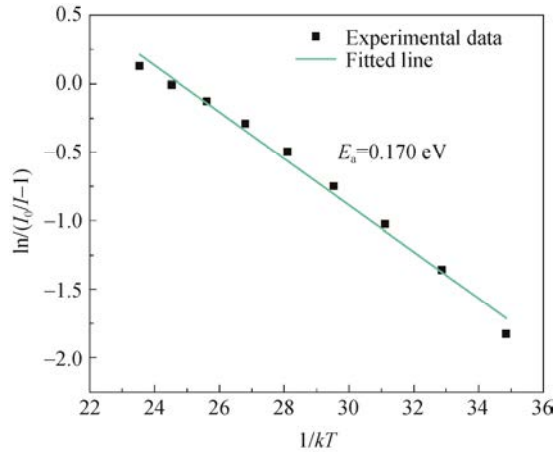
图 11 为在特定波长激发下, 挑选出的三色荧光粉在 298 至 493 K 范围内不同温度下的发射光谱。由图 11a 可见, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$ 样品在不同温度下呈现相似的蓝色宽带发射曲线, 虽然发射强度随温度升高有下降趋势, 但降

低程度较小。随着温度从 298 K 升高到 493 K, 发射强度下降约 50%。样品的热淬灭活化能(ΔE)将使用 Arrhenius 方程进行拟合, 以便进一步研究热淬灭过程^[29–30]:

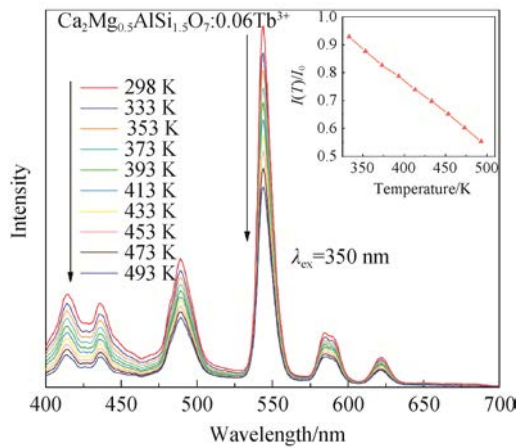
$$\frac{I}{I_0} = [1 + C \exp(-\frac{\Delta E}{kT})]^{-1} \quad (7)$$



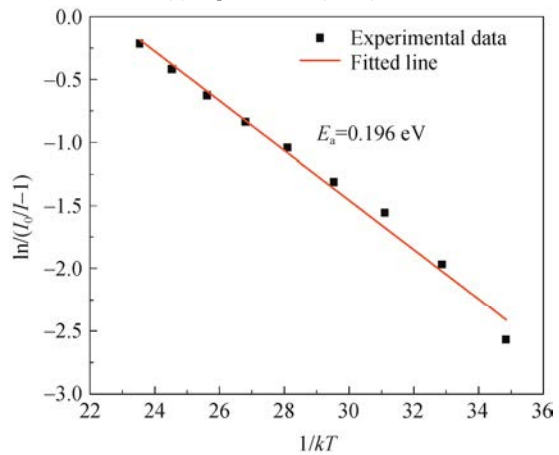
(a) PL spectra of sample at different temperatures



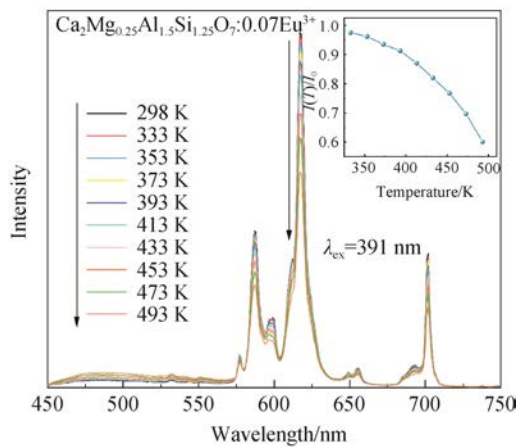
(b) Dependence of $\ln(I_0/(I_0-I))$ versus $1/kT$



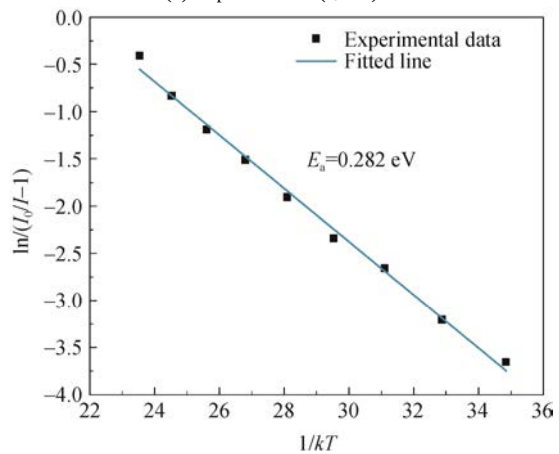
(c) PL spectra of sample at different temperatures



(d) Dependence of $\ln(I_0/(I_0-I))$ versus $1/kT$



(e) PL spectra of sample at different temperatures



(f) Dependence of $\ln(I_0/(I_0-I))$ versus $1/kT$

图 11 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.06\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.07\text{Eu}^{3+}$ 样品在不同温度下的发射光谱和 $\ln(I_0/(I_0-I))$ 对 $1/kT$ 关系曲线

Fig. 11 Emission spectra of $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.06\text{Tb}^{3+}$ and $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.07\text{Eu}^{3+}$ samples at different temperatures and the linear fitting of $\ln(I_0/(I_0-I))$ versus $1/kT$

式中: I_0 为初始强度; I 为范围内任何给定温度 T 下的发射强度; c 为常数; k 为 Boltzmann 常数。热活化能可通过图 10b 中 $\ln(I_0/I-1)$ 与 $1/kT$ 曲线的线性拟合获得, 拟合线的斜率为 -0.17 , 表明 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$ 蓝光荧光粉的 ΔE 值为 0.17 eV , 表现出良好的发光热稳定性。 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.06\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.07\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉讨论过程同上, 随着温度从 298 K 升高到 493 K , 发射强度分别下降约 45% 和 40% , 降低程度较小, ΔE 值分别为 0.196 eV 和 0.282 eV , 表现出良好的发光热稳定性。

2.4 三色荧光粉的 LED 器件应用

图 12 为源于发射谱带的 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.06\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.07\text{Eu}^{3+}$ 三色荧光粉的 CIE 色坐标及各样品在紫外光照射下的实物照片。由图 12 可见, 可观察到各荧光粉的色度坐标值分别位于典型的蓝光、绿光和红光区域, 且紫外光激发下的实物发光颜色与相应的色坐标颜色区相一致。因此, 按适当比例混合蓝、绿、红三色荧光粉 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.06\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.07\text{Eu}^{3+}$ 可产生白光发射, 以此混合粉涂覆紫外芯片可制备出白光 LED 器件。

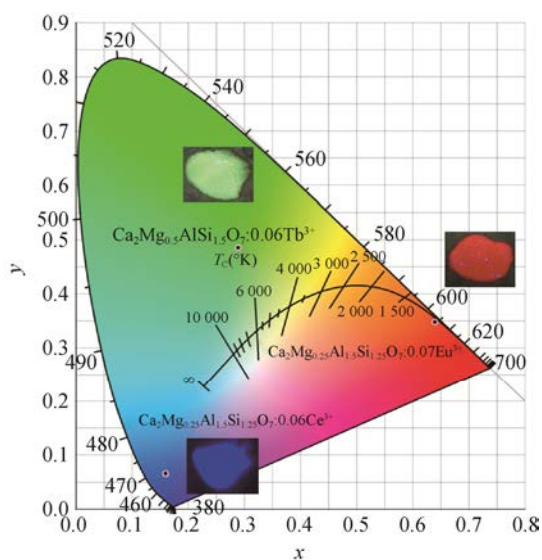
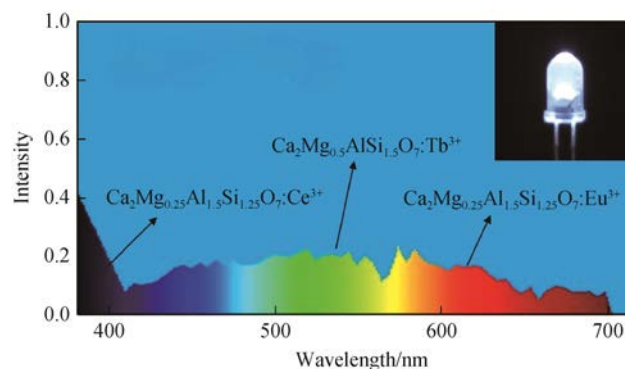
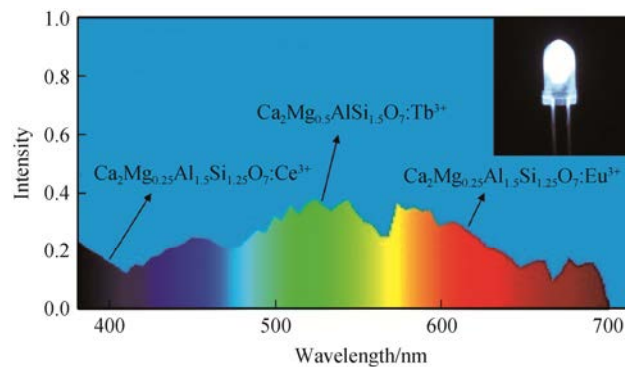


图 12 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.06\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.07\text{Eu}^{3+}$ 蓝色、绿色和红色荧光粉的 CIE 色度坐标图和紫外光激发下的实物照片

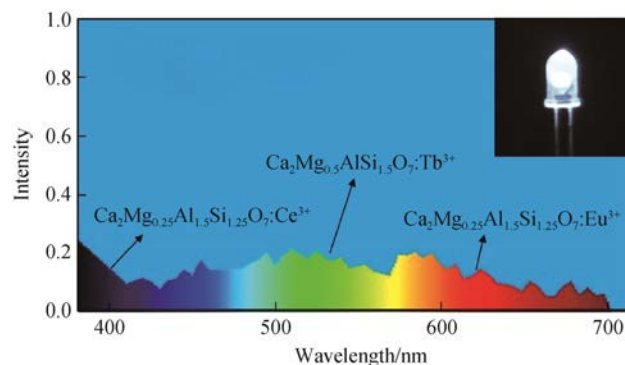
Fig. 12 CIE chromaticity coordinates and photographs of $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.06\text{Tb}^{3+}$ and $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.07\text{Eu}^{3+}$ blue, green and red phosphors



(a) LED(a)



(b) LED(b)



(c) LED(c)

Insets show the photographs of the fabricated white LED device operated under a forward-bias current of 25 mA .

图 13 360 nm 紫外芯片与已制备的三色发光 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.06\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.07\text{Eu}^{3+}$ 不同质量比的荧光粉组合制备的白光 LED 器件的电致发光光谱

Fig. 13 Electroluminescence spectra of white LED prototypes fabricated by combining 360 nm UV chip and tricolor emission $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.06\text{Tb}^{3+}$, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.07\text{Eu}^{3+}$ at different ratios in mass

利用挑选出的成分和性能优化的 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.06\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.07\text{Eu}^{3+}$ 三色荧光粉制作了白光发光二极管器件, 以研究其实际应用潜力。选用近紫外 LED 芯片(发射峰值为 360 nm)

表 2 图 13 中各 LED 器件的参数
Table 2 Parameters of each LED device in Figure 13

LED prototypes	Ratio of blue:red:green in mass	Luminous efficiency/(lm·W ⁻¹)	Chromaticity coordinates	CCT/K	CRI
LED(a)	1:2:2	12.30	White (0.324 2,0.358 2)	5 854	70.0
LED(b)	1:4:4	15.60	White (0.339 8,0.384 0)	5 240	75.0
LED(c)	1:1:4	18.60	White (0.328 7,0.366 8)	5 618	74.5

CCT is correlated color temperature; CRI is Color Rendering Index.

结合优化的蓝、绿、红三基色荧光粉的混合粉，按照不同的质量配比(蓝:红:绿=1:2:2、1:4:4 和 1:1:4)制造了系列白光 LED 单粒灯珠，其性能参数取决于各混合粉的质量配比。

图 13 为 3 支 LED 灯珠(正向偏置电流为 25 mA)的电致发光光谱。由图 13 可见，光谱包括整个可见光区域的蓝色、绿色和红色发射带，这些发射带源于 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.06\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.07\text{Eu}^{3+}$ 三色荧光粉。由图 13 插图可见，所有 LED 灯都发出白光。

表 2 为图 13 中各 LED 器件的参数。由表 2 可见，3 支 LED 的色度坐标均位于白光区域，其 CCT 和 CRI 值分别为 5 854 K 和 70.0、5 240 K 和 75.0、5 618 K 和 74.5，这表明 3 支 LED 发射白光，其发射质量接近正白光，综合评估图 13c 中 LED 发光效果更为优化，但与理想参数仍有一定差距，如流明效率不高，其原因除与荧光粉样品本身量子效率较低外，LED 器件的封装工艺也对其产生影响。

3 结论

在基质 $\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{Al}_m\text{Si}_n\text{O}_z$ 中，通过 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的掺杂和最佳浓度探索，分别实现各基质的蓝光、绿光和红光的有效发射。对其进行 Rietveld 精修、晶体结构模拟和 DFT 计算研究化学计量数调变晶体结构的变化，及其对发光性的影响。进而通过晶体结构的调变，优化出发光性优良的蓝、绿、红三基色荧光粉 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.06\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:0.07\text{Eu}^{3+}$ ，其 ΔE 分别为 0.17、0.196 eV 和 0.282 eV，表现出良好的发光热稳定性。最后，该三基色荧光粉被制作成一系列 LED 灯珠，实现了 LED 器件的白光发射和优化的实际应用参数，表明其在白光照明领域的 pc-WLED 中的潜在应用价值。

参考文献:

- LI YI L, MINGYING P, LOTHAR W. Low temperature spectroscopic properties of divalent bismuth doped $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ for white light leds[J]. *Sci Adv Mater*, 2017, 9(3): 490–494.
- ULLAH KHAN W, ZHOU L, LI X, et al. Single phase white led phosphor $\text{Ca}_3\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{15}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ with superior performance: color-tunable and energy transfer study[J]. *Chem Eng J*, 2021, 410: 128455–128489.
- ZHANG X, ZHU Z, GUO Z, et al. Dopant preferential site occupation and high efficiency white emission in $\text{K}_2\text{BaCa}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphors for high quality white led applications[J]. *Inorg Chem Front*, 2019, 6(5): 1289–1298.
- WANG B, LIN H, HUANG F, et al. Non-rare-earth $\text{BaMgAl}_{10-2x}\text{O}_{17}:\text{xMn}^{4+}, \text{xMg}^{2+}$: a narrow-band red phosphor for use as a high-power warm w-led[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(10): 3515–3524.
- 张晗, 樊国栋, 阮方毅, 等. 电荷补偿剂 Mg^{2+} 对 $\text{CaAl}_2(\text{PO}_4)_{0.1}\text{O}_{18.85}:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉发光性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(9): 1985–1993.
- ZHANG Han, FAN Guodong, RUAN Fangyi, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(9): 1985–1993.
- YE S, XIAO F, PAN Y X, et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: recent advances in materials, techniques and properties[J]. *Mat Sci Eng R-Rep*, 2010, 71(1): 1–34.
- ZHAOJUN L, CHUN-HO L, BYUNG-RYOOL H, et al. Micro-light-emitting diodes with quantum dots in display technology[J]. *Light: Sci Appl*, 2020, 9(1): 1–23.
- WANG S, DEVAKUMAR B, SUN Q, et al. Highly efficient near-uv-excitable $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ green-emitting garnet phosphors with potential application in high color rendering warm-white leds[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(13): 4408–4420.
- WU S, XIONG P, LIU X, et al. $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Bi}^{3+}$ phosphor with excellent thermal stability and color tunability for near-ultraviolet white-light leds[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(10): 3672–3681.
- XIONG P, PENG M, CAO J, et al. Near infrared mechanoluminescence from $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}:\text{Nd}^{3+}$ for *in situ* biomechanical sensor and dynamic pressure mapping[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(10): 5899–5909.
- ZHONG J, ZHUO Y, HARIYANI S, et al. Thermally robust and color-tunable blue–green-emitting $\text{BaMgSi}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor for warm-white leds[J]. *Inorg Chem*, 2020, 59(18): 13427–13434.
- XU H, WANG L, LI M, et al. Self-reduction process and enhanced blue emission in $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}, \text{Tb}$ via electron transfer from Tb^{3+} to Eu^{3+} [J]. *Phys Status Solidi A*, 2017, 214(6).
- YUAN B, SONG Y, SHENG Y, et al. Luminescence properties and energy transfer of $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ phosphors for Uv-excited white leds[J]. *Powder Technol*, 2014, 253: 803–808.
- LI Y, LIU W, WANG X, et al. A double substitution induced $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.8}, \text{Al}_{0.2})(\text{Si}_{1.8}, \text{Al}_{0.2})\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for w-leds: synthesis, structure, and luminescence properties[J]. *Dalton Trans*, 2015, 44(29): 13196–13203.
- XU C, GUAN H, SONG Y, et al. Novel highly efficient single-component multi-peak emitting aluminosilicate phosphors co-activated with $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ and Eu^{2+} : luminescence properties,

- tunable color, and thermal properties[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20(3): 1591–1607.
- [16] YUAN B, SONG Y, SHENG Y, et al. Tunable color and energy transfer in single-phase white-emitting $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}:\text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors for uv white light-emitting diodes[J]. *J Solid State Chem*, 2015, 232: 169–177.
- [17] 左修源, 陈永杰, 耿秀娟, 等. Si^{4+} 掺杂对橙红色荧光粉 $\text{NaBaSi}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 结构和发光性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(4): 69–75.
- ZUO Xiuyuan, CHEN Yongjie, GENG Xiujuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(4): 69–75.
- [18] YAN B, WANG G G, LIU L F, et al. Color-tunable $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor with high color rendering index based on energy transfer for warm white LEDs[J]. *New J Chem*, 2018, 42(18): 15207–15214.
- [19] XIA M, WU X, ZHONG Y, et al. Photoluminescence properties and energy transfer in a novel $\text{Sr}_8\text{ZnY}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphor with high thermal stability and its great potential for application in warm white light emitting diodes[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 2927–2935.
- [20] AN Z, CHE S, SONG Y, et al. $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_{0.2})(\text{Si}_{1.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors: structure control, density-functional theory calculation, and luminescence property for pc-wled application[J]. *Inorg Chem*, 2020, 59(7): 4790–4799.
- [21] YUAN B, SONG Y, SHENG Y, et al. Luminescence and energy-transfer properties of color-tunable $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ phosphors for ultraviolet light-emitting diodes[J]. *Luminescence*, 2016, 31(2): 453–461.
- [22] YUAN B, SHENG Y, SONG Y, et al. Luminescent properties of $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) and their application for uv white light-emitting diodes[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 644: 82–90.
- [23] CHEN X, XIA Z, LIU Q. Synthesis, structure and luminescence properties of new chloro-germanate phosphors $\text{Ca}_3\text{GeO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *Dalton Trans*, 2014, 43(35): 13370–13376.
- [24] TANG J, CHEN J, HAO L, et al. Green Eu^{2+} -doped $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ phosphor for white light-emitting diodes: synthesis, characterization and theoretical simulation[J]. *J Lumin*, 2011, 131(6): 1101–1106.
- [25] YUAN B, QI C, ZHANG X, et al. Luminescence and tunable color properties of uniphase white-emitting $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8:\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ phosphors by energy transfer for uv-excited white leds[J]. *Opt Quantum Electron*, 2021, 53(9).
- [26] GAI S, ZHU H, GAO P, et al. Structure analysis, tuning photoluminescence and enhancing thermal stability on Mn^{4+} -doped $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{MgTiO}_6$ red phosphor for agricultural lighting[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(12): 20173–20182.
- [27] LIU W R, HUANG C H, WU C P, et al. High efficiency and high color purity blue-emitting $\text{NaSrBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ phosphor for near-UV light-emitting diodes[J]. *J Mater Chem C*, 2011, 21(19): 6869–6874.
- [28] RONDA C R. Luminescence: from theory to applications, F, 2008[C].
- [29] MI X, SUN J, ZHOU P, et al. Tunable luminescence and energy transfer properties in $\text{Ca}_8\text{MgLu}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphors[J]. *J Mater Chem C*, 2015, 3(17): 4471–4481.
- [30] ZHANG A, JIA M, SUN Z, et al. High concentration Eu^{3+} -doped $\text{NaYb}(\text{MoO}_4)_2$ multifunctional material: thermometer and plant growth lamp matching phytochrome P_R [J]. *J Alloys Compd*, 2019, 782: 203–208.